

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 01 SEP 2003

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 26 617.4

Anmeldetag: 14. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Siemens Aktiengesellschaft, München/DE

Bezeichnung: Material zur Herstellung einer leitfähigen organischen Funktionsschicht und Verwendung dazu

IPC: C 09 D, H 01 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
PCT/DE 03/01954

Rest Available Copy



Beschreibung

Material zur Herstellung einer leitfähigen organischen Funktionsschicht und Verwendung dazu

5

Die Erfindung betrifft ein Material für eine leitfähige organische Funktionsschicht, insbesondere eine auf der Basis von PEDOT-PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)].

10

Bekannt sind Lösungen PEDOT-PSS mit verschiedenen, auch Glykol enthaltenden, Lösungsmitteln, beispielsweise aus der DE 197 57 542. Nachteilig an diesen PEDOT-PSS enthaltenden Materialien ist, dass die Leitfähigkeit durch Zugabe von Lösungsmittelzusätzen oder weiteren Zusätzen modifiziert wurde. Dadurch ergeben sich nachteilige Effekte auf die Druckbarkeit der Polymerschichten, wobei die Leitfähigkeit immer noch nicht optimiert ist.

15

20 Sowohl für organische Solarzellen, Detektoren, oder Transistoren sowie für organische Leuchtdioden auf flexiblen Substraten wird ein hochleitfähiges Funktionspolymer benötigt. Im Falle der OLEDs und der Solarzellen dient dieses Polymer als Anode. Bei der Verwendung in organischen Feldeffekt-Transistoren kann dieses PEDOT als Material für die Source-Drain Elektroden eingesetzt werden. Derzeit wird ITO (Indiumtin-oxide) als ein Anodenmaterial eingesetzt, was durch fehlende Flexibilität (Biegsamkeit ist durch keramische Struktur begrenzt) nicht auf flexiblen Kunststoffsubstraten eingesetzt werden kann. Die leitfähigen Eigenschaften des dafür verwendeten Polymers (z.B. PEDOT) sollen denen des ITO sehr nahe kommen, um gleiche Performance Eigenschaften der Bauelemente zu erzielen.

30

35 ITO hat eine Leitfähigkeit im Bereich von 10^4 S/cm und erreicht mit einer Schichtdicke von 120 nm einen Oberflächenwiderstand von 20 Ohm/square. Kommerziell erhältliches PEDOT

erreicht derzeit 8 von der Firma Bayer bzw. nun HC Starck) bis zu 10 S/cm und von der Firma Agfa (Orgacon Folie) 120 S/cm. Die verwendeten Dispersionen aus PEDOT/PSS sind derzeit wasserbasierend.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Material zur Verfügung zu stellen, das auf der Basis von PEDOT-PSS eine optimierte Leitfähigkeit hat.

10 Allgemeine Erkenntnis der Erfindung ist es, dass ein Ersatz des Lösungsmittels eine gesteigerte Leitfähigkeit des Materials bewirkt, ohne die Verarbeitbarkeit, insbesondere die Druckbarkeit des Materials zu verschlechtern.

15 Gegenstand der Erfindung ist ein Material zur Herstellung einer organischen Funktionsschicht auf der Basis von PEDOT-PSS, bei dem die Leitfähigkeit durch Ersatz des Lösungsmittels, also Substitution des ersten Lösungsmittels durch ein zweites Lösungsmittel, optimiert ist.

20

Nach einer Ausführungsform wird als zu ersetzendes „erstes Lösungsmittel“ Wasser oder ein sonstiges stark polares Lösungsmittel verwendet.

25 Als „erstes Lösungsmittel“ wird das Lösungsmittel bezeichnet, in dem das Funktionspolymer, PEDOT-PSS, hergestellt wird. Als „zweites Lösungsmittel“ wird dementsprechend dann das Lösungsmittel bezeichnet, das letztendlich im Material vorliegt, in dem das Funktionspolymer die optimierte Leitfähigkeit zeigt.

30

Nach einer Ausführungsform wird als zweites Lösungsmittel eine glykolhaltige Verbindung wie Ethylenglykol oder ein sonstiger Alkohol eingesetzt, insbesondere auch Mischungen mehrerer Alkohole, und/oder Alkohole mit einem Kohlenstoffgehalt von C4 bis C10, verzweigt und unverzweigt, auch mehrwertige

35

Alkohole, bzw. Gemische daraus, sowie Gemische mit Wasser, besonders bevorzugt Glycol und Glycerol.

Der Begriff "organisches Material" oder "Funktionsmaterial" oder "Funktionspolymer" umfasst hier alle Arten von organischen, metallorganischen und/oder organisch-anorganischen Kunststoffen (Hybride), insbesondere die, die im Englischen z.B. mit "plastics" bezeichnet werden. Es handelt sich um alle Arten von Stoffen mit Ausnahme der Halbleiter, die die klassischen Dioden bilden (Germanium, Silizium), und der typischen metallischen Leiter. Eine Beschränkung im dogmatischen Sinn auf organisches Material als Kohlenstoff-enthaltendes Material ist demnach nicht vorgesehen, vielmehr ist auch an den breiten Einsatz von z.B. Siliconen gedacht. Weiterhin soll der Term keiner Beschränkung im Hinblick auf die Molekülgröße, insbesondere auf polymere und/oder oligomere Materialien unterliegen, sondern es ist durchaus auch der Einsatz von "small molecules" möglich. Der Wortbestandteil "polymer" im Funktionspolymer ist historisch bedingt und enthält insofern keine Aussage über das Vorliegen einer tatsächlich polymeren Verbindung und keine Aussage darüber, ob es sich um ein Polymergemisch oder ein Copolymer handelt oder nicht.

Der Hauptvorteil des hier beschriebenen leitfähigen Polymers (PEDOT) in Ethylenglykol ist, dass durch das Ersetzen des Wassers durch Ethylenglykol die Leitfähigkeit signifikant erhöht wird. Die Ursache für diese Erhöhung ist derzeit noch nicht geklärt. Zum einen kann es zur Bildung von Agglomeraten bei der Ersetzung des Lösungsmittels führen, andererseits kann die Anlagerung von Ethylenglykol an die PEDOT/PSS Ketten durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu verbessertem Stromtransport führen.

Es gibt zahlreiche Anwendungen für PEDOT im Gebiet der Polymerelektronik. Beispielsweise wird PEDOT als Anode (Ersatz für ITO) im Bereich der OLEDs und Solarzellen auf flexiblen

Substraten eingesetzt. In diesem Fall kann die Anode mit einem existierenden Druckprozess direkt strukturiert aufgebracht werden, wobei die geforderte Leitfähigkeit der des ITO möglichst nahe kommt.

5

Überraschend ist, dass durch Ersatz des Lösungsmittels, (z.B. Wasser durch Ethylenglykol) die Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen ansteigt.

10 Das neue Material kann ganz herausragend eingesetzt werden:

- Im Bereich der organischen Solarzellen und Transistoren: dort werden ganz spezielle Anforderungen an die Leitfähigkeit der PEDOT Schichten gestellt, die mittels dieser Erfindung auch für die verschiedenen Druckprozesse erfüllt werden können.
- Im Bereich der organischen Transistoren wird hochleitfähiges PEDOT benötigt, um elektrische Zuleitungen bzw. die Source drain Elektroden auf Polymerbasis zu realisieren.
- 20 - Im Bereich der organischen Solarzellen oder Detektoren wird PEDOT als Elektrode, Zuleitung und als Rekombinationsschicht für Tandemzellen eingesetzt.
- Im Bereich der elektronischen Bauteile allgemein für Dioden, Widerstände für IC+Boards

25

Hochleitfähiges PEDOT kann auch für beide Elektroden bei einer Sandwich-device (auch für invertierten Aufbau) hergenommen werden.

Patentansprüche

1. Material zur Herstellung einer leitfähigen organischen Funktionsschicht auf der Basis von PEDOT-PSS, bei dem die
5 Leitfähigkeit durch Ersatz des Lösungsmittels, also durch Substitution eines ersten Lösungsmittels durch ein zweites Lösungsmittel, optimiert ist.
2. Material nach Anspruch 1, bei dem das erste Lösungsmittel
10 Wasser oder ein sonstiges stark polares Lösungsmittel ist.
3. Material nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das
zweite Lösungsmittel eine glycolhaltige Verbindung wie Ethy-
lenglykol oder ein sonstiger Alkohol ist, insbesondere auch
15 Mischungen mehrerer Alkohole, und/oder Alkohole mit einem Kohlenstoffgehalt von C4 bis C10, verzweigt und unverzweigt, auch mehrwertige Alkohole, bzw. Gemische daraus, sowie Gemische mit Wasser, besonders bevorzugt Glycol und Glycerol.
- 20 4. Verwendung eines Materials nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Herstellung einer Elektrode und/oder einer elektrischen Zuleitung.
5. Verwendung nach Anspruch 4, wobei das Material durch Ver-
arbeitungsmethoden wie spin-coating, Druckverfahren wie Sieb-
druck, Tintenstrahldruck, offset, Tampondruck, Flexodruck
oder Rakelverfahren aufgebracht wird.
- 30 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei das Material durch einen Druckprozess strukturiert aufgebracht wird.

Zusammenfassung

Material zur Herstellung einer leitfähigen organischen Funktionsschicht und Verwendung dazu

5

Die Erfindung betrifft ein Material für eine leitfähige organische Funktionsschicht, insbesondere eine auf der Basis von PEDOT-PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)]. Durch Ersatz des Lösungsmittels wird die Leitfähigkeit

10

signifikant erhöht.